

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-70254

⑬ Int. Cl.⁴
C 04 B 35/00識別記号
108庁内整理番号
7412-4G

⑭ 公開 昭和62年(1987)3月31日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 セラミックス成形用水溶性バインダー

⑯ 特 願 昭60-211588

⑰ 出 願 昭60(1985)9月24日

⑱ 発 明 者	田 中	卓	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	佐 藤	寿 昭	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	丸 山	均	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	山 内	淳 之 介	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者	岡 谷	卓 司	倉敷市酒津1621番地	株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人	株 式 会 社	クラレ	倉敷市酒津1621番地	
⑳ 代 理 人	弁 理 士	本 多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

セラミックス成形用水溶性バインダー

2. 特許請求の範囲

- (1) ビニルエステルおよびビニルエステルとラジカル共重合可能な(メタ)アリル基を有する非イオン性単量体との共重合体をけん化して得られる、ビニルアルコール単位が20~90モル%であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体から成ることを特徴とするセラミックス成形用水溶性バインダー。
- (2) ビニルエステルが酢酸ビニルである特許請求の範囲第1項記載のセラミックス成形用水溶性バインダー。
- (3) (メタ)アリル基を有する非イオン性単量体が酢酸(メタ)アリルである特許請求の範囲第1項記載のセラミックス成形用水溶性バインダー。
- (4) ポリビニルアルコール系水溶性共重合体中の(メタ)アリル基を有する非イオン性単量体単

位の含量が0.5~30モル%である特許請求の範囲第1項記載のセラミックス成形用水溶性バインダー。

- (5) ポリビニルアルコール系水溶性共重合体中の(メタ)アリル基を有する非イオン性単量体単位の含量が2~20モル%である特許請求の範囲第4項記載のセラミックス成形用水溶性バインダー。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明はセラミックス成形用水溶性バインダーに関するものである。

通常セラミックスの製造に際しては、セラミックス粉体とバインダーとを混合してグリーン成形体を成形し、ついで加熱してバインダーを分解除去した後、焼結する方法が行なわれている。ポリビニルアルコール系重合体はセラミックスに対するバインダー力が強く、それ自体の強度も高く、水系で取扱いが容易なため、セラミックス成形用水溶性バインダーとして好んで用いられている。

B. 従来の技術

セラミックスグリーン成形体の製造には種々の方法、例えばプレス成形、泥漿鑄込成形、シート成形、押出成形、射出成形等が行われている。従来これらの成形方法の中で、水を媒体とするプレス成形等の種々の成形方法において、ポリビニルアルコール（以下PVAと略記）系重合体は、水溶性で、無機粉粒体に対するバインダー力が優れており、得られるグリーン成形体強度が高く焼結前の加工（切削など）を含めて取扱いが容易なため、好んで用いられてきた。しかしPVAは結晶性が大きく硬いため、プレス成形ではプレス圧を高くしなければならないという問題がある。一方、シート成形では可塑剤を多量に必要とし、そのマイグレーション及び湿度感受性が大きいことが問題になっている。

C. 発明が解決しようとする問題点

本発明はセラミックスの成形用バインダーとして水系で用いることができ、かつ重合体自体が柔軟であるPVA系共重合体を提供しようとするもの

であることを特徴とするセラミックス成形用水溶性バインダーに関するものである。

本発明に使用されるビニルエステル及びビニルエステルとラジカル共重合可能な（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体との共重合体をけん化して得られる、ビニルアルコール単位が20～90モル％であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体（以下PVA系共重合体と略記）に要求される性能としては、(1)水溶性であること、(2)得られる成形体強度が高く取扱い易いこと、(3)柔軟であること、(4)加熱によりバインダーが速やかに分解して残炭が生じないこと等があげられるが、本発明のPVA系共重合体とりわけ平均重合度が2000以下好ましくは1000以下で100以上であり、ビニルアルコール含量が20～90モル％、好ましくは40～90モル％、（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体単位の含量が0.5モル％～30モル％、より好ましくは2～20モル％、更に好ましくは5～20モル％の組成であるPVA系共重合体が上記の要求を満たし使用できる。

のである。

D. 問題を解決するための手段

本発明者らは従来から認められているPVA系重合体の有する無機固体への優れたバインダー力を保持しつつ、水系で使用可能でかつ柔軟なPVA系重合体について鋭意検討した結果、PVA系重合体としてビニルエステル及びビニルエステルとラジカル共重合可能な（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体との共重合体をけん化して得られる、ビニルアルコール単位が20～90モル％であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体を用いることにより上記目的が達成されることを見出し本発明を完成させるに至つた。

すなわち本発明は、セラミックス成形体を製造するに際し使用される水溶性有機バインダーであつて、ビニルエステルおよびビニルエステルとラジカル共重合可能な（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体との共重合体をけん化して得られる、ビニルアルコール単位が20～90モル％であるポリビニルアルコール系水溶性共重合体から

すなわち平均重合度が2000を超えるものはバインダー水溶液粘度あるいはスラリー粘度が高くなり過ぎるために、一方100未満のものは得られるグリーン成形体が脆くなるために好ましくない。ビニルアルコール含量は非イオン性単量体単位の含量にもよるが、90モル％を超えるものでは硬くなり過ぎるために、20モル％未満ではグリーン成形体強度が弱くなるために好ましくない。さらに（メタ）アリル基を有する非イオン性単量体単位の含量はビニルアルコール含量との兼合いがあるが、30モル％を超えると、グリーン成形体強度が弱くなるために、また0.5モル％未満では十分な水溶性と柔軟性を兼備えることができないために好ましくない。

一方ビニルエステルとしてはギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、パーサテイツク酸ビニル等が使用できるが、酢酸ビニルを主体にプロピオン酸ビニルやパーサテイツク酸ビニルが好んで用いられる。

他方、ビニルエステルとラジカル共重合可能な

(メタ)アリル基を有する非イオン性単量体としては、具体的には、(メタ)アリルアルコール、酢酸(メタ)アリル、ジメチルアリルアルコール、アリルアセトン、アリルエチルエーテル、アリルグリシジルエーテル等が挙げられるが、中でも(メタ)アリルアルコール、酢酸(メタ)アリル、ジメチルアリルアルコールがより好ましく、とりわけ酢酸(メタ)アリルが最も好ましく用いられる。

また、本発明の主旨を損なわない範囲内で、他のラジカル共重合可能な単量体を1種あるいは2種以上併用してもよい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の α -オレフィン、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル等の(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-ビニルピロリドンの如き非イオン性単量体、または(メタ)アクリル酸(塩を含む)、イタコン酸(塩を含む)、マレイン酸(塩を含む)、フマル酸(塩を含む)、

解膠剤としては通常用いられるものが使用できる。たとえば無機解膠剤としては磷酸ソーダ、苛性ソーダ、クエン酸ソーダ等、有機解膠剤としてはアミン類、ピリジン、ピペリジン、ポリアクリル酸の金属塩あるいはアンモニウム塩、スチレンあるいはイソブテンと無水マレイン酸の共重合物の金属塩あるいはアンモニウム塩、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等があげられる。一方、潤滑剤としては通常用いられるもので、たとえばみつろう、木ろう等天然ワックス、パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、低分子ポリエチレン及びその誘導体等合成ワックス、ステアリン酸、ラウリン酸等脂肪酸、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム等脂肪酸の金属塩、オレイン酸アミド、ステアリン酸アミド等脂肪酸アミド、ポリエチレングリコール等があげられ、これらが水系分散体になつていてもよい。

また本発明のPVA系共重合体に他の有機バインダーまたは可塑剤を本発明の効果を損なわない

無水マレイン酸、2-アクリルアミドプロパンスルホン酸(塩を含む)、(メタ)アリルスルホン酸(塩を含む)、(メタ)アクリルアミドプロピルトリメチルアンモニウムクロリド等の如きイオン性単量体があげられる。これら共重合単量体は単独又は任意の2種以上がビニルエステルと共重合して使用される。特に水溶性の点でイオン性単量体を0.5モル%未満併用することは好ましい。

なお本発明で言うところのPVA系共重合体の水溶性とは、25℃で1%濃度になるようにPVA系共重合体を水に溶解させたときに、完全溶解または分散する状態を示すものをいう。また平均重合度(\bar{P})は、けん化する前のポリビニルエステル系共重合体の $[\eta]$ をアセトン中30℃で測定し、

$$[\eta] = \frac{\eta_{sp}/C}{1 + 0.275 \eta_{sp}}, \quad \bar{P} = \left(\frac{[\eta] \times 1000}{7.94} \right)^{1/0.62} \quad \text{から}$$

計算した値である。

本発明は上記PVA系共重合体をセラミックス成形用水溶性バインダーとして用いることに特徴があるが、解膠剤、潤滑剤などと併用してもよい。

範囲内で併用してもよい。該有機バインダーとしては通常セラミックス成形に使用される水溶性高分子および疎水性高分子の水系エマルジョンが併用可能である。

また可塑剤としては通常用いられるものであればよい。たとえば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、マンニト、ソルビット等の多価アルコール類およびそれらの誘導体、フタル酸ジエチル等エステル類等が使用できる。

本発明のPVA系共重合体が適用できるセラミックス粉末としては、セラミックス製造に使用される金属または非金属の酸化物または非酸化物の粉末があげられる。またこれらの粉末の組成は単一組成、化合物の状態のものを単独または混合して使用してもさしつかえない。なお金属の酸化物または非酸化物の構成元素はカチオンまたはアニオンとともに単元素でもあるいは複数の元素から成り立つていてもよく、さらに酸化物または非酸化物の特性を改良するために加えられる添加物を

含む系についても本発明に使用することができる。

具体的には Li、K、Be、Mg、B、Al、Si、Cu、Ca、Br、Ba、Zn、Cd、Ga、In、ランタニド、アクチニド、Ti、Zr、Hf、Bi、V、Nb、Ta、W、Mn、Fe、Co、Ni 等の酸化物、炭化物、窒化物、ホウ化物、硫化物等が挙げられる。また通常複酸化物と称せられる複数の金属元素を含む酸化物粉末の具体的なものを結晶構造から分類すると、ペロブスカイト型構造をとるものとして NaNbO_3 、 SrZrO_3 、 PbZrO_3 、 SrTiO_3 、 BaZrO_3 、 PbTiO_3 、 BaTiO_3 等が、スピネル型構造をとるものとして MgAl_2O_4 、 ZnAl_2O_4 、 CoAl_2O_4 、 NiAl_2O_4 、 MgFe_2O_4 等が、イルメナイト型構造をとるものとしては MgTiO_3 、 MnTiO_3 、 FeTiO_3 等が、ガーネット型構造をとるものとしては $\text{GdGa}_3\text{O}_{12}$ 、 $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ 等が挙げられる。

これらのセラミックス粉末のうち、酸化物粉末とりわけ電子材料、磁性材料、光学材料、高温材料等を製造するための金属酸化物粉末に対して本発明で用いられる PVA 系共重合体が好適に使用

るセラミックスの種々の成形方法において好適に使用される。

E. 作用および発明の効果

本発明は、セラミックスの成形用バインダーとして、水系で用いることができ、かつ重合体自体が柔軟である PVA 系共重合体に関するものであるが、これまで述べた如く PVA 系共重合体として(メタ)アリル基を有する非イオン性単量体単位の含量が 0.5 モル%以上 30 モル%以下で、平均重合度 2000 以下 100 以上、ビニルアルコール含量 20 モル%以上 90 モル%以下の PVA 系共重合体を用いることによつてはじめて、目的を達成することができた。驚くべきことに本発明の PVA 系共重合体は、以下に述べる如く種々の成形方法でその効果が顕著である。

本発明の PVA 系共重合体は柔軟であるため、

- (1) セラミックスのプレス成形においては、低プレス圧で高強度・高密度あるいは複雑な形状の成形体を得ることができる、
- (2) シート成形では可塑剤少量添加あるいは無添加

される。

またシート成形後高温で熱処理することにより、金属または非金属の酸化物または非酸化物になりうる前駆体にも本発明の PVA 系共重合体を好適に使用することができる。上記前駆体としては、たとえば、金属または非金属のアルコラート、およびそれらから加水分解して得られる水酸化物のゾル、水ガラスから得られるシリカゾルなど、および塩基性塩化金属塩、硫酸、硝酸、ギ酸、酢酸などの金属塩などがあげられる。

本発明の PVA 系共重合体はセラミックス粉末 100 重量部に対し、固形分で 0.2 ~ 20 重量部、好ましくは 1 ~ 15 重量部の範囲で用いることができる。

また本発明の PVA 系共重合体は通常水溶液として取扱われるが、セラミックスの水系スラリーに粉末添加するような粉末として取り扱うこともできる。

本発明の PVA 系共重合体はプレス成形、泥漿鋳込成形、シート成形、押出成形等水を媒体とす

で柔軟なシート成形体を得ることができる、

- (3) 全ての成形方法において、得られる成形体が高タフネスで焼結前の取扱いあるいは加工が容易である、

等の特徴を有する。

以下に本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限られるものではない。なお実施例中の「部」あるいは「%」は特に表示のない限り「重量部」「重量%」を示す。

(4) ポリビニルアルコール系共重合体の合成例

酢酸ビニル(以下 VAc と略記) 1125 部、酢酸アリル(以下 AA と略記) 150 部、メタノール 1570 部を反応容器にとり内部を十分に窒素置換した後、外温を 65℃ にあげ内温が 60℃ に達したところで 2,2'-アゾビスイソブチロニトリル 19.5 部を加え重合を開始した。5 時間後に重合率が 70% に達したところで冷却し重合を停止した。続いて減圧下に残留する VAc、AA をメタノールを追加しながら追出し、(VAc-AA) 共重合体のメタノール溶液を得た。このポリマーの一部

をとり出し、アセトン-ローヘキサン系で2回再沈精製してNMRを測定したところ、AAc含量は10.2モル%であつた。またアセトン中、30℃で $[\eta]$ を測定し、重合度を求めたところ、256であつた。続いて(VAc-AAc)共重合体のメタノール溶液の一部をとり、濃度60%、 $[\text{NaOH}]/[\text{VAc} + \text{AAc}] = 0.0060$ 、40℃でけん化を行ない、ポリビニルアルコール共重合体を得た。このポリビニルアルコール共重合体を酢酸メチル/メタノール=70/30(重量)の混合溶媒で充分洗浄精製した後、NMRでビニルアルコール含量を求めたところ60.5モル%であつた。

なお本例で得られたポリビニルエステル共重合体を重合体1、これをけん化して得られたポリビニルアルコール系共重合体を重合体1Aとする。

以下本例と同様な方法で重合体2(2A)~4(4A)を得た。重合体2(2A)~4(4A)の詳細を表-1に示す。

表-1

重合体番号	ポリビニルエステル共重合体		ポリビニルアルコール共重合体		水溶性
	組成(モル%)	(注1)	重合度	ビニルアルコール含量(モル%)	(注2)
1	VAc/AAC(89.8/10.2)		256	60.2	△
2	VAc/DMAAc(85.7/14.3)		291	57.2	△
3	VAc/AAc(96.5/3.5)		310	63.7	○
4	VAc/AAC/IA(90.5/9.05/0.45)		285	60.8	○
5	VAc(100)		300	88.0	○△××
6	VAc(100)		300	69.0	○△××
7	VAc(100)		300	60.5	○△××
8	VAc(100)		300	48.0	○△××

(注1): DMAAc; ジメチルアクリルアルコール

AAc; アクリルアルコール

IA; イタコン酸

(注2): ○: 1%水溶液がほとんど透明。

△: 分散状態にある。

×: 未溶解分がある。

実施例1

アルミナ(99.5%純度)100部、水50部、ポリアクリル酸アンモニウム塩解膠剤0.2部をボールミルに入れ、90時間分散した後バインダーとして重合体1Aの水溶液を固形分で2部添加し均一に混合した。このスラリーから顆粒(粒径100±20μ)を調整し、巾20mm、長さ100mm、厚さ10mmの直方体を金型で加圧(1.2 ton/cm²)して成形した。評価結果を表-2に示す。

実施例2~4

実施例1のバインダーの代りに重合体2A~4Aを用いる以外は実施例1と同様にして成形物を得た。評価結果を表-2に示す。

比較例1~3

実施例1のバインダーの代りに重合体5A~6Aあるいはポリ酢酸ビニルエマルジョンを用いる以外は実施例1と同様にして成形物を得た。評価結果を表-2に示す。

表-2

	重合体番号	成形体強度 ^(*) (タフネス)	加工性 ^(**)
実施例1	1A	6.0	○
2	2A	4.0	○
3	3A	3.6	○
4	4A	4.5	○
比較例1	5A	1.0	△
2	6A	1.0	△
3	ポリ酢酸ビニルエマルジョン	0.3	×

(*) 成形体強度は三点曲げ試験にて行ない、成形体が折れるに必要なエネルギー(タフネス)をS-Sカーブの面積から求め、比較例1の値を1.0とした時の相対値で求めた。

(**) 加工性はドリルによる孔開けを行ないその難易度を評価した。

○: 加工が容易である。△: 加工が困難である。

×: 加工が非常に難しい。

実施例5

微粉タイプの高純度アルミナ(平均粒径0.6μ、Al₂O₃含量99.9%)100部、脱イオン処理水25部、解膠剤(第一工業製薬製セラモCD-14)0.75部をボールミルに入れ、24時間分散した後、バインダーとして、重合体1Aの25%水溶液40

部（固型分10部）を添加し、充分混練して水性スリッパを得た。真空脱泡装置でスリッパ内の気泡を除去し均質なスリッパとした。所定の間隔をもつたブレードでポリエステルシート上にシート引きして熱風乾燥温度85℃、5分次いで120℃、5分で乾燥し400μ厚みのグリーンシートを製造した。

水性スリッパは流動性が良く、得られたグリーンシートは可撓性、弾力性に富み強靱であつて取扱い易く、クラックのない平滑な表面を有していた。評価結果を表-3に示す。

実施例6～8

実施例5のバインダーの代りに重合体2A～4Aを用いる以外は実施例5と同様にしてグリーンシートを得た。評価結果を表-3に示す。

比較例4～5

実施例5のバインダーの代りに重合体5A～6Aを用いる以外は実施例5と同様にして、グリーンシートを得た。評価結果を表-3に示す。

表 - 3

	重合体A	グリーンシートの柔軟性(*)	乾燥時の(**) クラック
実施例5	1A	◎	○
〃 6	2A	○	○
〃 7	3A	○	○
〃 8	4A	○	○
比較例4	5A	×	×
〃 5	6A	△～×	△

(*) グリーンシートの柔軟性の評価方法。

5mmφの棒に巻いた時割れないかどうかにて判定した。

◎；非常に柔軟である。○；柔軟である。△；柔軟性が不足し割れ易い。×；柔軟性に劣る。

(**) 乾燥時のクラックの評価方法。

実施例5の成形・乾燥条件で、グリーンシートに発生するクラック量で判定した。

○；クラックの発生なし。△；クラックが少し発生する。×；クラックが多量に発生する。

特許出願人 株式会社 クラレ

代理人 弁理士 本多 堅